

Chirale Phosphorliganden in der homogenen, rhodiumkatalysierten, asymmetrischen Hydrierung

von Jens Hasenjäger

Zusammenfassung

Die enantioselektiv katalysierte Hydrierung hat in der Technik einen besonderen Stellenwert erlangt, da sie oft zu hohen Umsätzen und hervorragenden Selektivitäten führt. Um dies zu Realisieren ist es notwendig, die Reaktionsbedingungen für jedes Substrat individuell zu optimieren, wobei der Modifizierung der Liganden eine Schlüsselrolle zukommt.

Das Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von sterisch und elektronisch modifizierten, axial chiralen Phosphiten mit Cl-MeO-Biphenol-Rückgrat. Am Beispiel der rhodiumkatalysierten, asymmetrischen Hydrierung von Itaconsäuredimethylester sollten die Eigenschaften der Liganden untersucht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Phosphite erwiesen sich in der Hydrierung als besonders aktivierend ($U \leq 100\%$) und enantioselektiv induzierend ($ee \leq 99\%$).

Parallel sollten die Reaktivitäts- und Selektivitätseinflüsse von Bisphosphiniten und Phosphoramiditen mit Pinen-Gerüst als Liganden in der selben Hydrierungsreaktion getestet werden. Die Ergebnisse mit diesen Liganden fielen schwach aus, es konnten unterschiedliche Aktivitäten ($U = 0 - 97\%$) und geringe Enantioselektivitäten ($ee \leq 17\%$) beobachtet werden.

Weiterhin wurden Übergangszustände katalytisch aktiver Spezies während der Hydrierung mit $[(nbd)_2Rh]PF_6$ als Precursor und Cl-MeO-BIPHEP sowie zwei Cl-MeO-Biphenol-stämmigen Phosphiten als Liganden untersucht. Es ist gelungen, Metall-Hydrid-Komplexe der verwendeten Katalysatoren NMR-spektroskopisch zu beobachten. Mit den gemessenen Daten ist es bisher nicht möglich, konkrete Strukturvorschläge der katalytisch aktiven Spezies zu geben. Modifizierte Messungen, Hochdruck-IR-Spektroskopie und computergestützte Simulationen sind zur Strukturaufklärung nötig.